(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 712 712**

(51) Int. Cl.:

C08G 69/44 (2006.01)
C08G 69/34 (2006.01)
C11C 5/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2002** **E 08015850 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.11.2018** **EP 2053073**

(54) Título: **Poli(éster-amidas) terminadas en ésteres útiles para formular geles transparentes en fluidos de baja polaridad**

(30) Prioridad:

14.05.2001 US 855737

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.05.2019

(73) Titular/es:

CRODA INTERNATIONAL PLC (100.0%)
Cowick Hall Snaith
Goole, East Yorkshire DN14 9AA, GB

(72) Inventor/es:

PAVLIN, MARK S.

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 712 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Poli(éster-amidas) terminadas en ésteres útiles para formular geles transparentes en fluidos de baja polaridad

Campo técnico

La invención se refiere a agentes gelificantes, y en particular a gelificantes para líquidos de baja polaridad tales como hidrocarburos.

Antecedentes de la invención

Los productos de cuidado personal generalmente contienen uno o más ingredientes activos en una formulación vehículo. Aun cuando los ingredientes activos determinan las propiedades finales de comportamiento del producto, la formulación vehículo es igualmente crítica para el éxito comercial del producto. La reología del vehículo (también denominado la "base") determina grandemente las propiedades de fluidez del producto, y las propiedades de fluidez determinan grandemente la manera en la que el consumidor aplicará o usará el producto.

Por ejemplo, clorhidrato de aluminio y tetraclorohidrex-Gly de aluminio-circonio son sales metálicas que se usan comúnmente como ingredientes activos en productos desodorantes y antitranspirantes. Los consumidores han mostrado preferencia respecto a la aplicación de desodorante en forma de barra. Así, el vehículo en un desodorante en forma de barra tiene que ser una sustancia relativamente dura, y se ha usado como vehículo en esos productos alcohol graso céreo tal como alcohol estearílico. Como otro ejemplo, el ingrediente activo en una barra de labios es el colorante. Una barra de labios no debería ser tan dura como un desodorante en barra, aunque evidentemente tiene que mantener su forma cuando está en calma a temperatura ambiente. Es conocido que una mezcla de cera y aceite proporciona una consistencia que es muy adecuada como vehículo para una barra de labios. Como ejemplo final, un champú tiene deseablemente una viscosidad mayor que el agua, y cuando el o los ingredientes activos en un champú no tienen una viscosidad suficientemente alta, se incluye deseablemente un material de vehículo algo viscoso en la formulación del champú.

En los ejemplos anteriores, se ve que los formuladores de productos de cuidado personal dependen de la disponibilidad de materiales que tengan diversas propiedades reológicas, a fin de formular un producto de cuidado personal de éxito. Materiales que tienen carácter de tipo gel, porque mantienen su forma cuando están en calma pero fluyen tras ser frotados, son a menudo deseados para productos para cuidado personal.

Se necesitan vehículos transparentes (es decir claros) por los formuladores que desarrollan productos de cuidado personal en los que el colorante es un ingrediente activo, porque un vehículo transparente (al contrario que un vehículo opaco) interferirá mínimamente, en caso de que lo haga, con el aspecto del colorante. Sin embargo, en los últimos años, los consumidores han manifestado un aumento de preferencia hacia productos de cuidado personal transparentes tales como desodorantes y champús. Hay así un aumento de demanda hacia materiales transparentes que puedan proporcionar las propiedades reológicas que se necesitan para diversos productos de cuidado personal, y particularmente que puedan impartir carácter de tipo gel a la formulación.

Se ha reseñado que resina de poliamida preparada a partir de ácido graso y diamina polimerizados funciona como gelificante en formulaciones desarrolladas para productos de cuidado personal. Por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 3.148.125 se dirige a una composición de barra de labios transparente formada a partir de resina de poliamida compuesta con un alcohol alifático inferior y un denominado "disolvente de poliamida". De modo similar, la patente de EE.UU. Nº 5.500.209 se dirige a formar un desodorante en gel o en barra, en el que la composición contiene agente de gelificación de poliamida y un sistema disolvente que incluye alcoholes monohídricos o polihídricos. Así, la técnica anterior reconoce que combina ciertas poliamidas con alcoholes, para formar con ello un gel.

El documento WO98/17705 describe poliamidas terminadas en ésteres de ácidos grasos polimerizados para uso en la formación de geles transparentes en líquidos de baja polaridad, particularmente para uso en productos de cuidado personal. El documento WO0078878 describe oligómeros (éster y opcionalmente grupos amida) basados en ácidos diméricos terminados en ésteres que encuentra uso particular encontrando un uso particular en tintas de impresión por fusión en caliente y tintas para impresión por chorro de tinta.

Se ha reseñado que ciertas resinas de poliamida modificadas, por ejemplo, poliamidas que están amidadas sólo parcialmente pero que contienen grupos carboxilo esterificados, imparten resistencia de gel elevada y propiedades tixotrópicas pronunciadas a composiciones de revestimiento que contienen resinas alquídicas o aceites secantes. *Véase* patente de EE.UU. Nº 3.141.767 de Goetze y col. Sin embargo, no se describe que las resinas de poliamida modificadas de Goetze y col., sean gelificantes útiles en productos de cuidado personal, ni gelificantes útiles cuando se usa como vehículo un fluido de baja polaridad.

Se incluyen deseablemente fluidos de baja polaridad en una formulación de cuidado personal porque a menudo son transparentes, relativamente económicos y no tóxicos. Fluidos de baja polaridad también están disponibles en una amplia diversidad de viscosidades y calidades. Sin embargo, los fluidos de baja polaridad a menudo no tienen las propiedades reológicas que se desean en un vehículo, por ejemplo, no exhiben naturalmente un carácter de tipo

gel. Existe necesidad en la técnica material que contiene silicio (tal como siliconas feniladas tales como feniltrimeticonas, fenildimeticonas y fenil trimetilsiloxi difenilsiloxanos, etc.).

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende (a) una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar conjuntamente componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; y al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina es etilendiamina; y (b) un compuesto de éster que comprende el grupo químico, -O-C(=O)-, teniendo la composición la consistencia de un gel. Preferiblemente, 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición que comprende (a) una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar conjuntamente componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; y al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina es etilendiamina; y (b) un compuesto de poliéster; teniendo la composición la consistencia de un gel. Preferiblemente, 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol.

En otro aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de resina que comprende poli(éster-amida) terminada en éster, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar w equivalentes de hidroxilo de poliol o un equivalente reactivo del mismo, x equivalentes de ácido carboxílico de diácido o un equivalente reactivo del mismo, y equivalentes de amina de diamina, y z equivalentes de hidroxilo de mono alcohol o un equivalente reactivo del mismo bajo condiciones de reacción que proporcionan una composición de resina que tiene un índice de ácido de menos de 20 y un índice de amina de menos de 20, en la que al menos aproximadamente 50% de los equivalentes de ácido carboxílico son de ácido graso polimerizado, al menos aproximadamente 50% de los equivalentes de diamina son de etilendiamina, y el único reactivo monofuncional usado para formar la resina es sustancialmente mono alcohol. Preferiblemente 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol.

La presente invención también proporciona un producto de cuidado personal que comprende una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que (a) al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; (b) al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina comprende etilendiamina; (c) 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y (d) no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol.

En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición de liberación controlada que comprende un componente volátil y una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que (a) al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; (b) al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina comprende etilendiamina; (c) 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y (d) no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol.

En otro aspecto, la presente invención proporciona que comprende una vela de una mecha y una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que (a) al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; (b) al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina comprende etilendiamina; (c) 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y (d) no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol; en el que la vela comprende adicionalmente un disolvente que es gelificado por la resina.

Esos y otros aspectos de la invención se describen con más detalle a continuación.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se dirige a poli(éster-amidas) terminadas en éster (ETPEA) y a un procedimiento para preparar una composición resinosa (de aquí en adelante, simplemente "una resina") que comprende, en todo o en

parte, ETPEA. Una resina que comprende ETPEA (una "resina ETPEA") es útil como agente gelificante para hidrocarburos y otros líquidos de baja polaridad, en que los geles resultantes son componentes útiles, por ejemplo, en productos de cuidado personal, velas, lubricantes, tintas, inhibidores de corrosión, formulaciones cosméticas y otros productos que se puedan beneficiar del carácter de tipo gel.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; y al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina comprende etilendiamina. Antes de describir adicionalmente esta resina, los otros aspectos de la presente invención, se describirán los reactivos útiles en la preparación de la resina.

El ácido dibásico es una molécula orgánica que contiene dos grupos ácido carboxílico o equivalentes reactivos de los mismos. Un ácido dibásico preferido es ácido graso polimerizado, y en particular el componente de ácido dímero de ácido graso polimerizado. Ácido graso polimerizado es típicamente una mezcla de estructuras, que incluye ácido dímero y ácido trímero, en la que los ácidos dímeros individuales pueden ser saturados, insaturados cíclicos, acíclicos, etc. Ácido graso polimerizado tal como se usa para formar la resina de la invención es un material del comercio bien conocido, y por tanto no necesita ser descrito con gran detalle. Típicamente, se forma ácido graso polimerizado calentando ácidos grasos insaturados de cadena larga, por ejemplo, ácidos monocarboxílicos C_{18}, a aproximadamente 200-250ºC en presencia de un catalizador de arcilla a fin de que se polimericen los ácidos grasos. El producto comprende típicamente ácido dímero, es decir, ácido dicarboxílico C_{36} formado por dimerización del ácido graso, y ácido trímero, es decir, ácido tricarboxílico C_{54} formado por trimerización del ácido graso. Una discusión más detallada de polimerización de ácido graso se puede encontrar, por ejemplo, en la patente de EE.UU. Nº 3.157.681 y *Naval Stores - Production, Chemistry and Utilization*, D.F. Zinkel and Russell (eds.), Pulp. Chem. Assoc. Inc., 1989, Capítulo 23.

Dado que la polimerización de ácido graso forma típicamente mucho más ácido dímero que ácido trímero, los expertos en la técnica puede que se refieran a menudo a ácido graso polimerizado como ácido dímero, aun cuando algo de ácido trímero, e incluso productos de más alta polimerización, puede que estén presentes con el ácido dímero. Se prefiere que el ácido polimerizado contenga menos de aproximadamente 20 por ciento en peso de ácido trímero, referido al peso total de ácido graso polimerizado, y que el ácido dímero constituya al menos aproximadamente 80 por ciento en peso del ácido graso polimerizado. Más preferiblemente, el ácido dímero constituye esencialmente todo el ácido graso polimerizado.

Ácidos grasos insaturados típicos que se usan para formar ácido graso polimerizado incluyen ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, etc. Para preparar ácido graso polimerizado útil en la invención se prefiere ácido graso de tall oil, que es una mezcla que contiene ácidos grasos insaturados de cadena larga obtenida como subproducto de los procesos de fabricación de pasta de madera. Si bien el ácido graso de tall oil es una fuente preferida de ácido graso de cadena larga, el ácido graso polimerizado se puede preparar alternativamente mediante polimerización de ácidos grasos insaturados de otras fuentes, por ejemplo, semillas de soja o colza. El ácido graso polimerizado útil en la invención es líquido, con un índice de ácido del orden de aproximadamente 180 a aproximadamente 200.

El ácido graso polimerizado de la invención puede ser hidrogenado antes de ser usado en la reacción de formación de resina de la invención. La hidrogenación tiende a proporcionar un punto de fusión ligeramente más alto a la resina de la invención, así como a proporcionar a la resina mayor estabilidad del color y frente a la oxidación. El ácido graso polimerizado hidrogenado tiende a proporcionar una resina de color más claro, y es un ácido graso polimerizado preferido para uso en la práctica de la presente invención.

Se pueden obtener ácido graso polimerizado, ácido dímero, y versiones hidrogenadas de los mismos de un cierto número de proveedores comerciales. Por ejemplo, Arizona Chemical (Jacksonville, Florida) vende ácido graso polimerizado bajo su marca registrada UNIDYME®.

Además de ácido graso polimerizado, o equivalentes reactivos del mismo, el ácido dibásico puede comprender ácido dibásico de fórmula HOOC-R^1-COOH o equivalentes reactivos del mismo, al que se puede denominar en este documento como co-diácido. En un aspecto, R^1 contiene 4 a 19, preferiblemente aproximadamente 4 a 12, y más preferiblemente aproximadamente 4 a 8 átomos de carbono. Los átomos de carbono pueden estar ordenados de modo lineal, ramificado o cíclico, y puede estar presente insaturación entre dos átomos de carbono cualesquiera. Así, R^1 puede ser alifático o aromático. Cuando están presente, estos grupos R^1 de número bajo de carbonos preferiblemente están formados enteramente de carbono e hidrógeno, es decir, son grupos hidrocarburo.

Un co-diácido ejemplar es el denominado diácido "lineal" de fórmula HOOC-R^1-COOH en la que R^1 es un grupo hidrocarburo C_{4-12} lineal, y más preferiblemente es un grupo hidrocarburo C_{6-8} lineal. Co-diácidos lineales adecuados para la presente invención incluyen ácido 1,6-hexanodioico (ácido adípico), ácido 1,7-heptanodioico (ácido pimélico), ácido 1,8-octanodioico (ácido subérico), ácido 1,9-nonanodioico (ácido azelaico), ácido 1,10-decanodioico (ácido sebácico), ácido 1,11-undecanodioico, ácido 1,12-dodecanodioico (ácido 1,10-decanodicarboxílico), ácido 1,13-tridecanodioico (ácido brasílico) y ácido 1,14-tetradecanodioico (1,12-

dodecanodicarboxílico).

Otro co-diácido ejemplar para uso en la presente invención es el producto de reacción de ácido acrílico o metacrílico (o el éster del mismo, con una posterior etapa de hidrólisis para formar un ácido) y un ácido graso insaturado. Por ejemplo, se puede formar un diácido C_{21} de este tipo haciendo reaccionar ácido acrílico con un ácido graso insaturado C_{18} (por ejemplo, ácido oleico), en que presumiblemente ocurre una reacción de eno entre los reactivos. Un diácido C_{21} ejemplar está comercialmente disponible de Westvaco Corporation, Chemical Division, Charleston Heights, South Carolina, con su número de producto 1550.

Se pueden usar diácidos aromáticos como co-diácido. Un "diácido aromático" tal como se usa en este documento es una molécula que tiene dos grupos ácido carboxílico (-COOH) o equivalentes reactivos del mismo (por ejemplo (-COCl) o éster (-COOR)) y al menos un anillo aromático ("Ar"). Diácidos aromáticos ejemplares son los ácidos ftálicos, por ejemplo, ácido isoftálico y ácido tereftálico. El diácido aromático puede contener carbonos alifáticos unidos al anillo o anillos aromáticos, como en HOOC-CH_2-Ar-CH_2-COOH y similares. El diácido aromático puede contener dos anillos aromáticos, que se pueden entre sí mediante uno o más enlaces de carbono, (por ejemplo bifenilo con sustitución de ácido carboxílico) o que se pueden condensar (por ejemplo naftaleno con sustitución de ácido carboxílico).

En un aspecto, se prepara la resina con co-diácido y el co-diácido se selecciona entre ácido 1,4-ciclohexano dicarboxílico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido sebácico, y ácido dodecanodioico.

El reactivo de diamina tiene dos grupos amina, preferiblemente ambos son aminas primarias, y se representa por la fórmula $HN(R^{2a})$-R^2-$N(R^{2a})H$. R^{2a} es preferiblemente hidrógeno, pero también puede ser un grupo alquilo o también se puede unir con R^2 u otro R^{2a} para formar una estructura heterocíclica. Una diamina preferida es etilendiamina, es decir, una diamina en la que R^{2a} es hidrógeno y R^2 es -CH_2CH_2-.

Diaminas que no son etilendiamina se pueden denominar en este documento como co-diaminas. Cuando están presentes, las co-diaminas se usan preferiblemente en una cantidad pequeña en comparación con la etilendiamina. En una co-diamina, R^2 puede ser un grupo hidrocarburo que tiene al menos tres átomos de carbono, en el que los átomos de carbono pueden estar ordenados de modo lineal, ramificado o cíclico, y el grupo puede ser saturado o contener insaturación. Así, R^2 puede ser alifático o aromático. Grupos R^2 hidrocarburo preferidos en la co-diamina tienen 2 a 36 átomos de carbono, grupos R^2 hidrocarburo más preferidos tienen 2 a 12 átomos de carbono, y grupos hidrocarburo todavía más preferidos tienen 2 a 6 átomos de carbono.

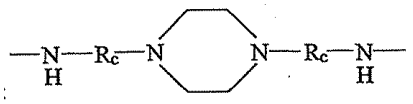
Co-diaminas ejemplares que tienen grupos R^2 hidrocarburo incluyen, sin limitación, 1,2-diaminopropano, 1,3-diaminopropano, 1,4-diaminobutano, 1,2-diamino-2-metilpropano, 1,3-diaminopentano, 1,5-diaminopentano, 2,2-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,6-hexanodiamina (también conocida como hexametilendiamina, HMDA), 2-metil-1,5-pentanodiamina, 1,7-diaminoheptano, 1,8-diaminooctano, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiamina, 1,9-diaminononano, 1,10-diaminodecano, 1,12-diaminododecano, diaminofenantreno (todos los isómeros, incluyendo 9,10), 4,4´-metilenobis(ciclohexilamina), 2,7-diaminofluoreno, fenil-diamina (isómeros 1,2; 1,3 y/o 1,4), adamantano diamina, 2,4,6-trimetil-1,3-fenilenodiamina, 1,3-ciclohexano-bis(metilamina), 1,8-diamino-*p*-mentano, 2,3,5,6-tetra-metil-1,4-fenilenodiamina, diaminonaftaleno (todos los isómeros, incluyendo 1,5; 1,8; y 2,3) y 4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Co-diaminas aromáticas adecuadas (por las que se quiere dar a entender moléculas que tienen dos grupos reactivos, preferiblemente amina primaria (-NH_2) y al menos un anillo aromático ("Ar") incluyen xilenodiamina y naftalenodiamina (todos los isómeros).

El grupo R^2 de la co-diamina puede contener átomos de oxígeno en la forma de un grupo de poli(óxido de alquileno). Co-diaminas basadas en poli(óxido de alquileno) ejemplares incluyen, sin limitación, las diaminas JEFFAMINE®, es decir, poli(alquilenoxi) diaminas de Huntsman Chemical (Salt Lake City, UT), también conocidas como poliéter diaminas. Co-diaminas que contienen poli(óxido de alquileno) preferidas son las series de diaminas JEFFAMINE® ED, XTJ Y D. Grupos R^2 que contienen éter no son preferidos, puesto que tienden a rebajar el punto de fusión de la resina en una magnitud indeseable. Sin embargo, pequeñas cantidades de co-diamina basada en poli(óxido de alquileno) con una cantidad principal de etilendiamina son adecuadas para uso en la invención.

El grupo R^2 de la co-diamina puede contener átomos de nitrógeno, en que esos átomos de nitrógeno son preferiblemente átomos de nitrógeno secundarios o terciarios. Un típico grupo R^2 que contiene átomos de nitrógeno que tiene átomos de nitrógeno secundarios es una polialquilenamina, es decir un grupo que contiene grupos alquileno y grupos amina (es decir, grupos -NH-) que se alternan. El grupo alquileno es preferiblemente etileno, es decir, -CH_2CH_2-, y la polialquilenamina se puede representar mediante la fórmula NH_2-$(CH_2CH_2NH)_mCH_2CH_2$-NH_2 en la que *m* es un número entero de 1 hasta aproximadamente 5. Dietilentriamina (DETA) y trietilentetraamina (TETA) son ejemplos representativos. Cuando la diamina contiene dos aminas primarias además de aminas secundarias, la reacción que forma EPTEA se lleva a cabo preferiblemente a temperatura relativamente baja, de modo que las aminas primarias (con preferencia a las aminas secundarias) reaccionan con el componente diácido.

Sin embargo, los átomos de nitrógeno en el grupo R^2 que contiene nitrógeno también pueden estar presentes como átomos de nitrógeno terciario, por ejemplo, pueden estar presentes en un heterociclo de la fórmula:



en la que R_c es un grupo alquilo C_{1-3}. Se pueden usar bis(aminoetil)-*N,N´*-piperazina y bis(aminopropil)-*N,N´*-piperazina para introducir esos grupos R^2 en la molécula de ETPEA, y esas son co-diaminas de este tipo según la presente invención. Además, la co-diamina puede tener un grupo amina primaria y un grupo amina secundaria (por ejemplo, *N*-etiletilendiamina o 1-(2-aminoetil)piperazina). Generalmente, se prefiere que los compuestos de amina que tienen aminas secundarias no estén presentes en la mezcla de reacción en gran proporción, porque su incorporación a una poliamida terminada en éster tiende a proporcionar peor capacidad de gelificación de la poliamida terminada en éster.

En general, el reactivo de diamina puede tener la fórmula $HN(R^{2a})$-R^2-$NH(R^{2a})$ en la que R^{2a} es preferiblemente hidrógeno, pero también puede ser alquilo C_{1-10}, preferiblemente alquilo C_{1-5}, y más preferiblemente alquilo C_{1-3}. Además, R^{2a} se puede unir con R^2 u otro grupo R^{2a} para formar una estructura heterocíclica. Por ejemplo, cuando se usa piperazina como co-diamina, los dos grupos R^{2a} en la estructura $HN(R^{2a})$-R^2-$NH(R^{2a})$ se han unido entre ellos para formar un puente etileno.

En un aspecto, la resina de ETPEA de la invención se prepara a partir de co-diamina, en la que la co-diamina se selecciona entre 1,6-hexanodiamina, xilenodiamina, 1,2-propanodiamina, 2-metilpentametilen-diamina, y 1,12-dodecanodiamina. Diaminas adecuadas de la presente invención están disponibles a partir de un cierto número de fuentes comerciales que incluyen Aldrich (Milwaukee, WI); http://www.aldrich.sial.com); EM Industries, Inc. (Hawthorne, NY; http://www.emscience.com); Lancaster Synthesis, Inc. (Windham, NH; http://www.lancaster.co.uk); Spectrum Quality Product, Inc. (New Brunswick, NJ; http://www.spectrumchemical.com).

El mono alcohol se puede representar mediante la fórmula R^3-OH, en la que R^3 es preferiblemente un grupo hidrocarburo que tiene al menos diez átomos de carbono. Así, el mono alcohol también se puede describir como un alcohol monohídrico. En un aspecto, R^3 es un hidrocarburo C_{10-30}, preferiblemente un hidrocarburo C_{12-24}, todavía más preferiblemente es un hidrocarburo C_{16-22}, y todavía aún más preferiblemente un hidrocarburo C_{18}. Según se usa en este documento, la expresión hidrocarburo C_{10-30} se refiere a un grupo hidrocarburo que tiene al menos 10, pero no más de 30 átomos de carbono, y expresiones similares tienen un significado análogo. Los átomos de carbono del grupo hidrocarburo pueden estar ordenados de modo lineal, ramificado o cíclico, y el grupo puede ser saturado o insaturado. Sin embargo, en un aspecto de la presente invención, R^3 es lineal, con el grupo hidroxilo situado en un átomo de carbono terminal, es decir, el mono alcohol es un mono alcohol primario. Así, 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol (alcohol cetílico), 1-octadecanol (alcohol estearílico), 1-eicosanol (alcohol araquidílico) y 1-docosanol (alcohol behenílico) son mono alcoholes preferidos para preparar resinas de la invención, en los que los nombres entre paréntesis son los nombres comunes o triviales por los que se conocen esos monoalcoholes. Aunque el mono alcohol se ha ejemplificado con grupos alquilo saturados, el mono alcohol puede contener alternativamente un grupo alquenilo, es decir, un grupo alquilo que tiene insaturación entre al menos dos átomos de carbono adyacentes cualesquiera. Se puede usar un alcohol o una mezcla de esos alcoholes para preparar una resina de la invención.

Otro reactivo de mono alcohol adecuado para la invención es el denominado alcohol de Guerbet. Los alcoholes de Guerbet tienen la fórmula general H-C(Ra)(Rb)-CH_2-OH en la que Ra y Rb pueden ser iguales o diferentes y preferiblemente representan un grupo hidrocarburo C_{6-12}. Se puede encontrar descripción adicional de alcoholes de Guerbet, por ejemplo, en "Dictionary For Auxiliaries For Pharmacy, Cosmetics And related Fields", H.P. Fiedler, 3rd Ed., 1989, Cantor Aulendorf. 2-hexadeciloctadecanol, que tiene 24 átomos de carbono, es un alcohol de Guerbet preferido para uso en la presente invención.

Otro reactivo de mono alcohol adecuado es un alcohol de cera lineal. Alcoholes de cera lineales adecuados están comercialmente disponibles, por ejemplo, de Petrolite Corporation (Tulsa, OK) bajo su marca registrada UNILIN®. Esos alcoholes de cera son típicamente una combinación de alcoholes lineales que tienen al menos aproximadamente 20 átomos de carbono, y más típicamente al menos aproximadamente 24 átomos de carbono. La osmometría de presión de vapor (OPV), entre otras técnicas, se puede usar para caracterizar el peso molecular medio numérico de una mezcla de alcoholes. En un aspecto, la mezcla de alcoholes de cera lineales monohídricos tiene unos pesos moleculares medios numéricos por OPV de aproximadamente 200 a aproximadamente 800, preferiblemente aproximadamente 300 a aproximadamente 600. El alcohol lineal monohídrico C_{22} puro tiene un peso molecular de 326 por OPV.

El alcohol monohídrico, ya esté presente como alcohol esencialmente puro o en una mezcla de alcoholes monohídricos, preferiblemente tiene un grupo alquilo de cadena lineal. Alcoholes ejemplares útiles en la invención

incluyen 1-eicosanol (C_{20}), 1-docosanol (C_{22}, también conocido como alcohol behenílico), dotriacontanol (C_{32}), tetratriacontanol (C_{34}), pentatriacontanol (C_{35}), tetracontanol (C_{40}), tetraacontanol (C_{44}), dopentaacontanol (C_{54}), tetrahexaacontanol (C_{64}), dohexaacontanol (C_{72}), etc.

Un ingrediente final necesario en la preparación de una resina de ETPEA de la presente invención es poliol, que también puede ser denominado alcohol polihídrico. El poliol es de fórmula $R^4(OH)_n$ en la que R^4 es un grupo orgánico n-valente. Por ejemplo, R^4 puede ser un grupo orgánico C_2-C_{20} sin sustitución de hidroxilo. Como otro ejemplo, R^4 puede ser un hidrocarburo. Típicamente, n se selecciona entre 2, 3, 4, 5 y 6. Polioles adecuados para uso en la preparación de una resina de ETPEA de la presente invención incluyen etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, glicerol, trimetilolpropano, pentaeri-tritol, neopentilglicol, tris(hidroxilmetil)metanol, di-pentaeritritol, y tripentaeritritol.

En la invención se pueden usar equivalentes reactivos de diácidos y/o diaminas. Por ejemplo, diésteres pueden sustituir a todo o algo del diácido, donde "diésteres" se refiere al producto de esterificación de diácido con moléculas que contienen hidroxilo. Sin embargo, diésteres de este tipo se preparan preferiblemente a partir de moléculas relativamente volátiles que contienen hidroxilo, a fin de que la molécula que contiene hidroxilo pueda ser retirada fácilmente del recipiente de reacción posteriormente a que mono alcohol y/o diamina (ambos según se han definido en este documento) reaccionen con el diéster. Un diéster de alquilo inferior, por ejemplo, el producto de esterificación o diesterificación de diácido según se ha definido en este documento y un alcohol monohídrico C_{1-4} (por ejemplo, metanol, etanol, propanol y butanol) se puede usar en lugar de todo o algo del diácido en la reacción de formación de resina de ETPEA de la invención. De manera similar se puede emplear el haluro de ácido del diácido en lugar de todo o algo del diácido, sin embargo un material de este tipo es típicamente mucho más costoso y difícil de manejar en comparación con el diácido, y por tanto se prefiere el diácido. De manera similar, el mono alcohol se puede esterificar con un ácido volátil, por ejemplo, ácido acético, antes de ser empleado en la reacción de formación de resina de ETPEA de la invención. Aun cuando equivalentes reactivos de este tipo se pueden emplear en la reacción, no se prefiere su presencia porque equivalentes de este tipo introducen grupos reactivos no deseados en el recipiente de reacción.

En un aspecto, la resina de la presente invención se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido graso polimerizado, neopentilglicol, etilendiamina y mono alcohol de fórmula R^3-OH en la que R^3 es un hidrocarburo C_{16-22} lineal, por ejemplo, alcohol estearílico. En otro aspecto, la resina de la presente invención se prepara haciendo reaccionar componentes que consisten esencialmente en ácido graso polimerizado, neopentilglicol, etilendiamina y mono alcohol de fórmula R^3-OH en la que R^3 es un hidrocarburo C_{16-22} lineal, por ejemplo, alcohol estearílico. En un aspecto, la resina se prepara a partir de aproximadamente 75% de ácido dímero, es decir, de 70-80% en peso de ácido dímero, aproximadamente 17% en peso de mono alcohol, es decir, 15-20% en peso de mono alcohol, aproximadamente 3% en peso de neopentilglicol, es decir, 1-5% en peso de neopetilglicol, y aproximadamente 4% en peso de etilendiamina, es decir, 2-5% en peso de etilendiamina, donde esos valores de % en peso se refieren al peso total de los materiales de partida.

En la preparación de una resina de la invención, los reactivos anteriormente descritos se pueden combinar en cualquier orden. Preferiblemente, los reactivos se mezclan sencillamente entre ellos y se calientan durante un tiempo y a una temperatura suficientes para conseguir una reacción esencialmente completa, que forme con ello la resina de la invención. Las expresiones "reacción completa" y "equilibrio de reacción" según se usan en este documento tienen esencialmente el mismo significado, esto es que el calentamiento adicional de la resina producto no da como resultado cambio apreciable alguno en las características de comportamiento de la resina producto, en la que la característica de comportamiento más relevante es la capacidad de la resina producto para formar un gel firme, transparente tras ser combinada con un disolvente (según se ha mencionado anteriormente y se discute adicionalmente a continuación).

Así, la resina de ETPEA se puede formar en un procedimiento en una etapa, en la que se combinan todo el ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol (incluyendo co-diácido y co-diamina, si están presentes) y luego se calientan a aproximadamente 200-250ºC durante unas pocas horas, típicamente 2-8 horas. Como uno o más de los reactivos puede ser sólido a temperatura ambiente, puede que sea conveniente combinar cada uno de los ingredientes a temperatura ligeramente elevada, y formar luego una mezcla homogénea antes de calentar la mezcla de reacción a una temperatura suficiente para provocar la reacción entre ácido dibásico, diamina, poliol y polialcohol. Alternativamente, aunque menos preferiblemente, dos o tres de los reactivos pueden combinarse y hacerse reaccionar conjuntamente y luego se añade o añaden el o los reactivos restantes seguidos de calentamiento adicional hasta que se obtenga el producto deseado. El progreso de la reacción se puede monitorizar convenientemente midiendo periódicamente el índice de ácido y/o de amina de la mezcla producto.

Cualquier catalizador que pueda acelerar la formación de amida entre ácido carboxílico y grupos amina, y/o la formación de éster entre ácido carboxílico y grupos hidroxilo, puede estar presente en la mezcla de reacción anteriormente descrita. Así, ácido mineral tal como ácido fosfórico, o sales de estaño tales como óxido de dibutilestaño, pueden estar presentes durante la reacción. Además, se prefiere retirar agua de la mezcla de reacción a medida que se forma tras la formación de amida y éster. Esto se logra preferiblemente manteniendo vacío sobre la mezcla de reacción.

Es importante controlar la estequiometría de los reactivos para preparar poli(éster-amidas) terminadas en éster según la invención. En la siguiente discusión relativa a la estequiometría de reactivos, se usarán las expresiones "equivalente(s)" y "por ciento de equivalentes", y se tiene la intención de que tengan sus significados estándar según se emplean en la técnica. Sin embargo, para aclaración adicional, se ha de destacar que equivalentes se refieren al número de grupos reactivos presentes en una cantidad molar de una molécula, tales que un mol de un ácido dibásico (por ejemplo, ácido sebácico) tiene dos equivalentes de ácido carboxílico, mientras que un mol de mono alcohol tiene un equivalente de hidroxilo. Además se hace énfasis en que el ácido dibásico tiene sólo dos grupos reactivos (ambos ácidos carboxílicos), el mono alcohol tiene sólo un grupo reactivo (un grupo hidroxilo), la diamina tiene sólo dos grupos reactivos (preferiblemente ambos aminas primarias) y el poliol tiene al menos dos grupos reactivos (es decir, al menos dos grupos hidroxilo reactivos) y esos son preferiblemente, aunque no necesariamente, los únicos materiales reactivos presentes en la mezcla de reacción.

Según la invención, se prefiere que los equivalentes de ácido carboxílico sean sustancialmente iguales a los equivalentes de hidroxilo combinados que han aportado mono alcohol y poliol, y amina que ha aportado diamina. En otras palabras, si la mezcla de reacción que se usa para formar una resina de ETPEA tiene "x" equivalentes de ácido carboxílico, "y" equivalentes de amina y "z" equivalentes de hidroxilo (de la combinación de mono alcohol y poliol), entonces $0,9 \leq \{x/(y+z)\} \leq 1,1$, y preferiblemente $\{x/(y+z)\}$ es sustancialmente 1,0. Bajo estas condiciones, sustancialmente todos los grupos ácido carboxílico reaccionarán con sustancialmente todos los grupos hidroxilo y amina, de tal manera que el producto final contenga muy pocos grupos ácido carboxílico, hidroxilo o amina sin reaccionar. En otras palabras, cada uno de los índices de ácido y amina de una resina de la invención es preferiblemente menos de aproximadamente 25, es más preferiblemente menos de aproximadamente 15, y es más preferiblemente menos de aproximadamente 10, y es todavía más preferiblemente menos de aproximadamente 5.

Cuando se emplea co-diácido para preparar una resina de ETPEA, el co-diácido aporta preferiblemente no más de aproximadamente 50% de los equivalentes de ácido carboxílico presentes en la mezcla de reacción. Dicho de otra manera, el co-diácido aporta de 0-50 por ciento de equivalentes de los equivalentes de ácido presentes en la mezcla de reacción. Preferiblemente, el co-diácido aporta 0-25 por ciento de equivalentes, y más preferiblemente aporta 0-10 por ciento de equivalentes de los equivalentes de ácido presentes en la mezcla de reacción.

Cuando se emplea co-diamina para preparar una resina de ETPEA, la co-diamina presente en la mezcla de reacción aporta preferiblemente no más de aproximadamente 50% de los equivalentes de amina presentes en la mezcla de reacción. Dicho de otra manera, la co-diamina aporta de 0-50 por ciento de equivalentes de los equivalentes de amina en la mezcla de reacción. Preferiblemente, la co-diamina aporta 0-25 por ciento de equivalentes, y más preferiblemente aporta 0-10 por ciento de equivalentes de los equivalentes de amina en la mezcla de reacción.

La estequiometría de los reactivos tendrá un impacto significativo en la composición y propiedades de la resina de ETPEA. Por ejemplo, resinas de ETPEA hechas con cantidades crecientes de mono alcohol tenderán a tener pesos moleculares medios más bajos. En otras palabras, a medida que se usa más reactivo monofuncional, el número de pares de amidas en una molécula media de ETPEA de la resina tenderá a disminuir. Por otra parte, a medida que se usa menos mono alcohol, aumentará el peso molecular medio de la ETPEA en la resina resultante. En general, el aumento del peso molecular medio para las ETPEA en una resina tenderá a aumentar el punto de fusión y la viscosidad en fundido de la resina, lo que tiende a proporcionar un gel más firme cuando la resina de ETPEA se combina con un líquido de baja polaridad. Sin embargo, cuando el peso molecular medio de la ETPEA aumenta hasta un cierto punto, las resinas de ETPEA llegan a ser insolubles en disolventes de baja polaridad, y por lo tanto no forman geles deseables. Por lo tanto, en un aspecto preferido de la invención, el nivel de mono alcohol en los reactivos debería ser tal que al menos 10 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes amina e hidroxilo deberían derivarse de mono alcohol.

La cantidad de poliol usada en la formulación de reactivos también tendrá impacto sobre las propiedades de resina de ETPEA. El aumento del nivel de poliol con relación a los otros reactivos tiende a disminuir el punto de reblandecimiento de la resina de ETPEA. Cuando el poliol aporta más de aproximadamente 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes de grupos hidroxilo y amina presentes en la mezcla de reacción que forma ETPEA, entonces la resina de ETPEA resultante llega a ser indeseablemente "blanda" y las mezclas de esta resina blanda con un fluido de baja polaridad tienden a formar más un aceite viscoso que un gel. Por consiguiente, en un aspecto de la invención, los equivalentes de hidroxilo del poliol son menores o iguales al 50% del total de los equivalentes hidroxilo y amina aportados por el total de reactivos de poliol, mono alcohol y diamina. En otros aspectos, los equivalentes de hidroxilo de poliol son menores o iguales que 40%, ó 30% ó 20%, del total de los equivalentes hidroxilo y amina aportados por el total de los reactivos de poliol, mono alcohol y diamina.

En un aspecto de la invención, los equivalentes amina de diamina son de 0,3 a 0,75 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol. En otro aspecto, los equivalentes hidroxilo de poliol son de 0,05 a 0,45 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol. En otro aspecto, los equivalentes hidroxilo de mono alcohol son de 0,20 a 0,45 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol.

Por ejemplo, en un aspecto la invención proporciona una resina preparada según se describe en este documento en la que los equivalentes amina de diamina son de 0,30 a 0,75 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol; los equivalentes hidroxilo de poliol son de 0,05 a 0,45 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol; y los equivalentes hidroxilo de mono alcohol son de 0,20 a 0,45 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol. Como otro ejemplo, la presente invención proporciona una resina que se prepara haciendo reaccionar ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol en la que el ácido graso polimerizado constituye al menos 60 por ciento de equivalentes de los equivalentes ácido del ácido dibásico, etilendiamina constituye al menos 75 por ciento de equivalentes de los equivalentes amina de la amina; los equivalentes amina de diamina son de 0,30 a 0,75 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol; los equivalentes hidroxilo de poliol son de 0,05 a 0,45 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol; y los equivalentes hidroxilo de mono alcohol son de 0,20 a 0,45 del total de los equivalentes amina e hidroxilo proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol.

En un aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de resina que comprende poli(éster-amida) terminada en éster, comprendiendo el procedimiento hacer reaccionar w equivalentes de hidroxilo de poliol o un equivalente reactivo del mismo, x equivalentes de ácido carboxílico de diácido o un equivalente reactivo del mismo, y equivalentes de amina de diamina, y z equivalentes de hidroxilo de mono alcohol o un equivalente reactivo del mismo bajo condiciones de reacción que proporcionan una composición de resina que tiene un índice de ácido de menos de 20 y un índice de amina de menos de 20, en la que al menos aproximadamente 60% de los equivalentes ácido carboxílico son de ácido graso polimerizado, al menos aproximadamente 60% de los equivalentes amina son de etilendiamina, y el único reactivo monofuncional usado para formar la resina es sustancialmente mono alcohol. En una realización preferida w/(w+y+z) está dentro del intervalo de aproximadamente 0,05 a 0,60; y/(w+y+z) está dentro del intervalo de aproximadamente 0,20 a 0,75; y z/(w+y+z) está dentro del intervalo de 0,20 a 0,50.

Como se ha indicado anteriormente, las poli(éster-amidas) terminadas en éster que se describen en este documento son útiles para formar geles con disolventes a temperatura ambiente, y por consiguiente tienen preferiblemente un punto de reblandecimiento mayor que la temperatura ambiente. No es fácil dar una definición precisa de "gel", aunque la mayoría si no todos los investigadores reconocen un "gel". Generalmente, un gel es más viscoso que un líquido o una pasta, y retiene su forma cuando se deja en calma, es decir, es autoportante. Sin embargo, un gel no es duro ni firme como una barra o una cera. Los geles pueden ser penetrados más fácilmente que un sólido de tipo cera, pero los geles "duros" son relativamente más resistentes a la penetración que los geles "blandos".

Almdale y col., (*Polymer Gels and Networks*, Vol. 1, Nº. 5 (1993)) enumeran dos criterios para definir un sistema como un gel: (1) un gel consiste en dos o más componentes, uno de los cuales es un líquido, presente en cantidades sustanciales; y (2) un gel es un material blando que es sólido o similar a sólido. Este último requisito se puede describir más precisamente a través de mediciones reológicas. Típicamente, los geles poseen un módulo de almacenamiento G´(w) que exhibe una pronunciada meseta a frecuencias más altas (del orden de 1-100 radianes/segundo), y un módulo de pérdida G´´(w) que es considerablemente más pequeño que el módulo de almacenamiento en la región de meseta. En un sentido estricto, el término "gel" se aplica a sistemas que tienen un valor G´(w) que es más alto que su valor G´´(w) a frecuencias bajas. Muchas de las composiciones según la presente invención son geles por una o por las dos definiciones anteriores. Un gel se mantiene solo o es autoportante porque su límite de elasticidad es mayor que la cizalladura impuesta por la gravedad.

Un aspecto comercialmente deseable de la invención es que el gel puede ser esencialmente transparente (aunque no necesita serlo). Así, los geles se combinan deseablemente con colorantes, así como con otros ingredientes, para formar una barra de labios u otros productos cosméticos. La ventaja de un gel transparente en estas aplicaciones es que el gel imparte poco, si impartiera algo, color indeseable a la barra de labios o cosmético. Los geles se pueden combinar con sales de aluminio circonio, así como con otros ingredientes, para formar un desodorante/antitranspirante de axilas incoloro, que es actualmente muy popular. Los geles de la invención también son útiles en otros productos de cuidado personal, por ejemplo, cosméticos tales como maquillaje de ojos, barra de labios, maquillaje de base, maquillaje de disfraces, así como aceite para bebés, desmaquilladores, aceite de baño, humectantes de piel, productos de cuidado solar, bálsamo labial, limpiamanos sin agua, ungüentos medicinales, productos étnicos de cuidado capilar, perfume, colonia, y supositorios. Además, los geles se pueden usar en productos de mantenimiento del hogar tales como cera/abrillantador de automóviles, velas, limpiamuebles, limpiadores/abrillantadores de metales, limpiadores del hogar, decapantes de pinturas y vehículos de insecticidas.

Los geles también se pueden usar en productos industriales tales como combustibles (Sterno®, encendedores) anillos de taza de inodoro, lubricantes/ grasas, lubricante de cable metálico, rellenos de juntas y cables, fundente de soldadura, compuestos de pulido, rotuladores y marcadores, arcilla de modelado, preventivos de corrosión, tintas de impresión, revestimientos protectores/despegables, y tintas de chorro. Por ejemplo, se puede usar un aceite de hidrocarburo gelificado con una resina de ETPEA de la invención como fuente de calor, por ejemplo, en un aparato de cocinar que se usa en camping y en excursionismo. Una composición de este tipo no se vierte si se

inclina, y así puede ser más segura y más limpia que productos similares hechos de materiales que fluyen.

Formulaciones para preparar materiales de este tipo son bien conocidas en la técnica. Por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos. 3.615.289, 3.645.705, 6.111.055, 6.129.771 y 6.214.063 describen la formulación de velas y objetos pigmentados empotrados en velas que se denominan en la técnica "iconos". Las patentes de EE.UU. Nos. 3.148.125 y 5.538.718 describen la formulación de barra de labios y otras barras cosméticas. Las patentes de EE.UU. Nos. 4.275.054, 4.937.069, 5.069.897, 5.102.656 y 5.500.209 describen la formulación de desodorante y/o antitranspirante. Todas esas patentes de EE.UU. se incorporan enteramente en este documento por referencia.

La resina de ETPEA de la invención se puede incorporar a productos comerciales tales como los enumerados anteriormente combinando la resina de ETPEA con los otros componentes del producto. Típicamente, la resina de ETPEA estará presente a una concentración de aproximadamente 1% a aproximadamente 50% de la composición, referida al peso total de la composición. Es un asunto de rutina optimizar la cantidad de resina de ETPEA que ha de estar presente en una composición, y efectivamente la cantidad variará dependiendo del producto en cada caso y de la consistencia deseada del producto. En general, cuanta más resina de ETPEA se use en la formulación, el producto presentará un carácter de gel más pronunciado.

Por consiguiente, otro aspecto de la invención es un gel formado entre ingredientes que comprenden poli(éster-amida) terminada en éster según se describe anteriormente y un líquido no acuoso, preferiblemente un líquido de baja polaridad. Un líquido de baja polaridad preferido es un hidrocarburo, siendo hidrocarburos preferidos disolventes y aceites. Se pueden distinguir disolventes y aceites porque se produce desengrasado cuando se frotan disolventes sobre la piel humana, lo que conduce a secado e irritación. Sin embargo, no se produce desengrasado cuando se frotan aceites sobre la piel humana. Los aceites son más preferidos que los disolventes en la mayor parte de las formulaciones de cuidado personal, y así se prefieren para formar los geles de la presente invención. Preferiblemente, el hidrocarburo tiene un número de átomos de carbono relativamente alto, por ejemplo, 10 a 30 átomos de carbono, y así no es un hidrocarburo volátil.

Un aceite preferido es aceite mineral, también denominado a veces aceite medicinal. Aceite mineral es un aceite de petróleo (es decir, derivado mediante procesamiento de aceite de petróleo/crudo) muy refinado, incoloro, insípido e inodoro, usado médicamente como lubricante interno y para la fabricación de bálsamos y ungüentos. Aceites minerales de este tipo están altamente refinados al haberse eliminado sustancialmente todos los hidrocarburos volátiles de los mismos, y haber sido hidrogenados (también se denominan hidrotratados) a fin de eliminar sustancialmente toda la insaturación, por ejemplo grupos aromáticos han sido reducidos a los análogos enteramente saturados. Un aceite mineral preferido para preparar un gel de la invención es el denominado aceite mineral "blanco", que es agua-blanca (es decir incoloro y transparente) y generalmente se reconoce que es seguro en contacto con la piel humana. El aceite mineral también se puede caracterizar en términos de su viscosidad, en que el aceite mineral ligero es relativamente menos viscoso que el aceite mineral pesado, y estos términos se definen más específicamente en la Farmacopea de EE.UU. revisión 22ª, p. 899 (1990). Cualquier aceite mineral se puede usar en la invención para formar un gel.

Otros hidrocarburos que se pueden usar en la invención incluyen hidrocarburos de peso molecular relativamente más bajo que incluyen hidrocarburos saturados lineales que tales como tetradecano, hexadecano, octadecano, etc. Hidrocarburos cíclicos tales como decahidronaftaleno (DECALINA), hidrocarburos de calidad combustible, hidrocarburos de cadena ramificada tales como PERMETHYL de Permethyl Corporation e ISOPAR de Exxon Corp., y mezclas de hidrocarburos tales como los productos PD-23 de Witco (Greenwich, CT) también se pueden usar para preparar geles de la invención. Hidrocarburos de este tipo, particularmente aceites de hidrocarburos saturados, son líquidos preferidos para preparar un gel de la invención porque los hidrocarburos de este tipo son a menudo menos irritantes para la piel que los líquidos que tienen grupos funcionales aromáticos, cetonas y otros.

Otra clase de líquidos de baja polaridad adecuados son ésteres, y particularmente ésteres de ácidos grasos. Ésteres de este tipo pueden ser ésteres monofuncionales (es decir, tienen un resto éster único) o pueden ser polifuncionales (es decir, tienen más de un grupo éster). Ésteres adecuados incluyen, pero no se limitan, productos de reacción de mono alcoholes C_{1-24} con ácidos monocarboxílicos C_{1-22}, en los que los átomos de carbono pueden estar ordenados de modo lineal, ramificado y/o cíclico, y puede estar opcionalmente presente insaturación entre átomos de carbono. Preferiblemente, el éster tiene al menos aproximadamente 18 átomos de carbono. Ejemplos incluyen, pero no se limitan, ésteres de ácidos grasos tales como isoestearato de isopropilo, miristato de *n*-propilo, miristato de isopropilo, palmitato de *n*-propilo, palmitato de isopropilo, palmitato de hexacosanilo, palmitato de octacosanilo, palmitato de triacontanilo, palmitato de dotriacontanilo, palmitato de tetratriacontanilo, estearato de hexacosanilo, estearato de octacosanilo, estearato de triacontanilo, estearato de dotriacontanilo, estearato de tetratriacontanilo; salicilatos, por ejemplo, salicilatos de C_{1-10} tales como salicilato de octilo, y ésteres de benzoato que incluyen benzoato de alquilo C_{12-15}, benzoato de isoestearilo y benzoato de bencilo.

Ésteres adecuados son los que se emplean comúnmente en la industria de cosméticos para formulación de barra de labios y maquillaje, por ejemplo, los ésteres de ácidos grasos anteriormente mencionados, y que se denominan a menudo "ésteres cosméticos". Otros ésteres cosméticos incluyen ésteres de ácidos grasos y glicerol o propilenglicol, que incluyen los denominados ésteres de ácidos graso y poliglicerol y triglicéridos. Ésteres

cosméticos ejemplares incluyen, sin limitación, monolaurato de propilenglicol, monolaurato de polietilenglicol (400), aceite de ricino, diisoestearato de triglicerilo y lactato de laurilo. Así, el líquido puede tener más de una funcionalidad de éster, hidroxilo y éter. Por ejemplo, se puede usar lactato de alquilo C_{10-15} en un gel de la invención. Además son útiles polioles esterificados tales como los polímeros y/o copolímeros de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de butileno que reaccionan con ácidos monocarboxílicos C_{1-22}. Los átomos de carbono de los ácidos monocarboxílicos C_{1-22} pueden estar ordenados de modo lineal, ramificado y/o cíclico, y puede estar presente insaturación entre los átomos de carbono. Ésteres preferidos son el producto de la reacción de un alcohol y un ácido graso, en la que el alcohol se selecciona entre alcohol monohídrico C_{1-10}, alcohol dihídrico C_{2-10} y alcohol trihídrico C_{3-10}, y el ácido graso se selecciona entre un ácido graso C_{8-24}.

Los geles de la invención preferiblemente no contienen cantidades sustanciales de mono alcohol sin reaccionar, es decir, alcoholes monohídricos que tienen un hidroxilo sencillo y su grupo funcional único. Así, los geles de la invención preferiblemente contienen menos de 25 por ciento en peso, más preferiblemente menos de 10 por ciento en peso, y todavía más preferiblemente menos de 5 por ciento en peso de mono alcohol sin reaccionar.

Los geles de la invención son preferiblemente autoportantes, porque retienen su forma a temperatura ambiente en ausencia de cizalladura. Asimismo, los geles de la invención son preferiblemente transparentes o translúcidos. Los términos claro, transparente y claridad tienen la intención de que tengan sus definiciones ordinarias del diccionario; así un gel transparente permite fácilmente la visión de objetos detrás de él. En contraposición, un gel translúcido, aunque permite que pase la luz a través del mismo, hace que se disperse la luz de modo que será imposible ver claramente los objetos detrás de la barra translúcida. Según se usa en este documento, un gel es transparente o claro si la transmitancia máxima de luz de cualquier longitud de onda en el intervalo 400 a 800 nm a través de una muestra de 1 cm de espesor es al menos 35%, preferiblemente al menos 50% (véase, por ejemplo, publicación de patente europea Nº. 291.334 A4). El gel es translúcido si la transmitancia máxima de la luz de este tipo a través de la muestra está entre 2% y menos de 35%. La transmitancia se puede medir colocando una muestra del espesor anteriormente mencionado en un rayo de luz de un espectrofotómetro cuyo intervalo de trabajo incluya el espectro visible, tal como un espectrofotómetro Bausch & Lomb Spectronic 88.

Los geles de la invención preferiblemente no presentan sinéresis. Según se define en el Dictionary of Scientific And Technical Terms (3º Edición) de McGraw-Hill, sinéresis es la separación espontánea de un líquido de un gel o suspensión coloidal debida a la contracción del gel. Típicamente, se observa sinéresis como la separación de líquido de un gel, y a veces se denomina "sangrado", porque se ve humedad a lo largo de las superficies de un gel que presenta sinéresis. Desde un punto de vista comercial, la sinéresis es típicamente una propiedad indeseable, y los geles de la presente invención deseablemente, y sorprendentemente no exhiben sinéresis.

Para preparar un gel de la invención, se combina una poli(éster-amida) terminada en éster con un líquido. Los dos ingredientes se llevan a temperatura elevada, por ejemplo, hasta aproximadamente 80-150ºC, hasta que la resina se disuelve completamente en el líquido. Se puede usar una temperatura más baja si se puede preparar una solución a la temperatura más baja. Tras el enfriamiento, la mezcla forma el gel de la invención. Preferiblemente, el líquido es un líquido de baja polaridad según se ha descrito anteriormente, y más preferiblemente el líquido es un hidrocarburo. El líquido puede contener más de un componente, por ejemplo hidrocarburo así como material que contiene éster. En cualquier caso, la poli(éster-amida) terminada en éster se combina con el líquido de tal manera que el porcentaje en peso de ETPEA en mezcla de ETPEA + disolvente es aproximadamente 5-50%, y preferiblemente es aproximadamente 10-45%. Los geles de este tipo pueden ser transparentes, translúcidos u opacos, dependiendo de las identidades precisas de la poli(éster-amida) terminada en éster y del líquido, así como de la concentración de ETPEA en la mezcla.

Los geles de la invención se pueden formular en productos de cuidado personal según técnicas bien conocidas en el sector. El gel se puede combinar con ingredientes que se incorporan convencionalmente a productos de cuidado personal tales como agentes quelantes, colorantes, emulsionantes, cargas, endurecedores, perfumes, reforzantes, agua y cera, para nombrar algunos. Aditivos de este tipo son bien conocidos en la técnica, y también se exponen, por ejemplo, en los siguientes documentos, que se incorporan todos por referencia en este documento en su integridad: patentes de EE.UU. Nos. 3.255.082 a Barton, 4.049.792 a Elsnau, 4.137.306 a Rubino y col., y 4.279.658 a Hooper y col. Véanse también patentes de EE.UU. Nos. 3.148.125 y 5.538.718 (que describen la formulación de barra de labios y otras barras cosméticas). Véanse también solicitudes de patentes europeas Nos. 1068855 A1 y 1068856 A1, en que las descripciones de esos dos documentos se incorporan en el presente documento por referencia, en que esos documentos proporcionan sugerencias adicionales de formulación para incorporar un gelificante orgánico a un cosmético u otro producto de cuidado personal, en que esas sugerencias de formulación se pueden emplear para formular el producto correspondiente con gelificante de ETPEA de la presente invención en lugar de algunos o todos los gelificantes, por ejemplo los gelificantes UNICLEAR® 80 y 100, que se describen en este documento.

Se pueden preparar productos de cuidado personal a partir de resina de ETPEA de la invención mezclando los diversos componentes del producto a una temperatura elevada y enfriando luego a fin de formar la composición gelificada (solidificada). Deseablemente, cualquier componente volátil se añade a la mezcla en una etapa relativamente tardía del mezclado, de modo que se limite la volatilización del componente. Preferiblemente, el

líquido y el agente gelificante de ETPEA se mezclan y se calientan de modo que se disuelva completamente ETPEA en el líquido (por ejemplo, a 80ºC-150ºC). Se puede añadir un ingrediente activo (por ejemplo antitranspirante activo) después de que se disuelve completamente ETPEA, y luego tiene lugar el mezclado. El mezclado puede continuar durante el enfriamiento, siendo añadidos colorante y otros componentes durante la etapa de enfriamiento.

Así, la presente invención proporciona un producto de cuidado personal que comprende una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; y al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina es etilendiamina. El producto de cuidado personal preferiblemente comprende adicionalmente al menos un ingrediente cosméticamente activo y/o al menos un ingrediente dermatológicamente activo. El producto de cuidado personal puede constituir una composición para el cuidado y/o tratamiento y/o maquillaje de sustancias queratinosas. Composiciones adecuadas incluyen productos de maquillaje para los labios tales como barras de labios y lápices labiales, y también para el cuidado y/o tratamiento de la piel, incluyendo el cuero cabelludo y los labios, tales como cremas de cuidado que se aplican diariamente, filtros solares para los labios y la piel, productos de maquillaje para la piel, productos de higiene corporal tales como desodorantes en particular en barras, y productos de maquillaje de ojos tales como contornos de ojos, en particular en forma de lápices o mascarillas, notablemente en forma de torta.

Además, la presente invención proporciona una composición de liberación controlada que comprende un componente volátil y una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; y al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina es etilendiamina.

Adicionalmente, la resina de ETPEA de la presente invención se puede combinar con un disolvente adecuado de modo que se forme un gel, en que el gel en combinación con una mecha forma una vela. Así, en un aspecto, la presente invención proporciona una vela que comprende una mecha y una composición de resina que se prepara haciendo reaccionar componentes que comprenden ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que (a) al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; (b) al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina comprende etilendiamina; (c) 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y (d) no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol; comprendiendo adicionalmente la vela un disolvente que es gelificado por la resina. En un aspecto, la vela contiene iconos. Un icono ejemplar es una segunda fase gelificada, preferiblemente distinta visualmente del gel formado de ETPEA. El icono o los iconos pueden estar empotrados dentro de la vela, o pueden estar sobre la superficie de la vela. La segunda fase gelificada puede ser ETPEA, pero no necesita serlo. En un aspecto, la segunda fase gelificada es transparente.

La vela, en un aspecto, puede contener hidrocarburo, en el que el hidrocarburo y la resina de ETPEA forman un gel. La vela, en un aspecto, también puede contener un material de fragancia. Además, la vela puede contener un éster.

Procedimientos para usar geles para formar velas, incluir mechas, iconos, el uso de hidrocarburos, materiales de fragancias adecuados, y ésteres adecuados, son bien conocidos en la técnica de fabricación de velas, en la que esos procedimientos y componentes se pueden usar para preparar velas a partir de resinas de ETPEA.

Otra vez, con respecto a la preparación y los componentes que se usan en velas, productos de cuidado personal, y composiciones que liberan fragancias, se hace referencia a las patentes de EE.UU. Nos. 3.615.289, 3.645.705, 6.111.055, 6.129.771 y 6.214.063 (que describen la formulación de velas y objetos pigmentados empotrados en una vela, que son ejemplo de un "icono"); patentes de EE.UU. Nos. 3.148.125 y 5.538.718 (que describen la formulación de barra de labios y otras barras cosméticas); y patentes de EE.UU. Nos. 4.275.054, 4.937.069, 5.069.897, 5.102.656 y 5.500.209 (que describen la formulación de desodorante y/o antitranspirante).

Los siguientes ejemplos se exponen como medios de ilustrar la presente invención y no se deben considerar como limitación de la misma.

Ejemplos

Ejemplo 1

Resina de ETPEA

Se usaron los siguientes reactivos y cantidades relativas de reactivos para preparar una resina de ETPEA:

Reactivo	Equivalentes	Porcentaje en peso
PRIPOL®1015 ácido dímero	100	76,7
Alcohol estearílico	28	17,3
Neopentilglicol	16	2,0
Etilendiamina	56	4,0

La ETPEA se sintetizó cargando el ácido dímero PRIPOL® 1015, alcohol estearílico y neopentilglicol a un recipiente de reacción a temperatura ambiente, calentando la mezcla a 100ºC, añadiendo etilendiamina, calentando a 220ºC y manteniendo durante 3 horas, y manteniendo a vacío 0,8-1,0 KPa (8-10 mbar) a 220ºC durante 2 horas. La ETPEA tenía un punto de reblandecimiento de 76,7ºC y un color de 596 (APHA).

Ejemplo 2

Resina de ETPEA

Se usaron los siguientes reactivos y cantidades relativas de reactivos para preparar una resina de ETPEA:

Reactivo	Equivalentes	Porcentaje en peso
PRIPOL®1008 ácido dímero	100	75,8
Alcohol estearílico	25	17,1
Neopentilglicol	25	3,3
Etilendiamina	50	3,8

La ETPEA se sintetizó siguiendo el procedimiento que se describe en el Ejemplo 1, usando las cantidades relativas de reactivos que se exponen en la Tabla anterior. La ETPEA producto tiene un punto de reblandecimiento de 74,7ºC y un color de 238 (APHA).

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende (a) una resina que se prepara haciendo reaccionar conjuntamente componentes comprendiendo ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en donde al menos 50 por ciento equivalente del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado; y al menos 50 por ciento equivalenten de la diamina comprende etilendiamina; y (b) hidrocarburo, un compuesto éster que comprende el grupo químico -O-C(=O)-, o un compuesto poliéster, la composición tiene la consistencia de un gel.

2. La composición de la reivindicación 1 en donde 10-60 por cierto equivalente del total de los equivalentes hidroxil y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol, son proporcionados por mono alcohol; y no más de 50 por ciento equivalente del total de los equivalentes hidroxil y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol son proporcionados por poliol.

3. La composición de la reivindicación 1 en donde la composición de resina se preparada mediante la reacción conjunta de componentes comprendiendo ácido graso, neopentilglicol, etilendiamina y mono alcohol de la fórmula R^3-OH en donde R^3 es un hidrocarburo C_{16-22} lineal.

4. La composición de la reivindicación 1 en donde el hidrocarburo es aceite mineral.

5. La composición de la reivindicación 1 que es transparente.

6. La composición de la reivindicación 1 en donde el compuesto éster tiene la fórmula R^3-O-C(=O)-R^4 en donde R^3 y R^4 son hidrocarburos.

7. Un producto de cuidado personal que comprende una composición de resina como se reivindica en la reivindicación 1 preparado mediante la reacción de componentes comprendiendo ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que

(a) al menos 50 por ciento de equivalentes del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado;

(b) al menos 50 por ciento de equivalentes de la diamina comprende etilendiamina;

(c) 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y

(d) no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol.

8. El producto de cuidado personal de la reivindicación 7 que comprende además al menos un ingrediente cosméticamente activo.

9. El producto de cuidado personal de la reivindicación 7 en forma de una barra de labios o lápiz de labios.

10. El producto de cuidado personal de la reivindicación 7 que comprende además al menos un ingrediente dermatológicamente activo.

11. El producto de cuidado personal de la reivindicación 7 en la forma de barra de desodorante.

12. El producto de cuidado personal de la reivindicación 7 en donde la composición de resina que se prepara haciendo reaccionar conjuntamente componentes que comprenden ácido graso polimerizado, neopentilglicol, etilendiamina y mono alcohol de la fórmula R^3-OH en la que R^3 es un hidrocarburo C_{16-22} lineal.

13. Una composición de liberación controlada que comprende; un componente volátil y una composición de resina como se reivindica en la reivindicación 1 preparada mediante la reacción de componentes comprendiendo ácido dibásico, diamina, poliol y mono alcohol, en la que

a) al menos 50 por ciento equivalente del ácido dibásico comprende ácido graso polimerizado;

(b) al menos 50 por ciento equivalente de la diamina comprende etilendiamina;

(c) 10-60 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por mono alcohol; y

(d) no más de 50 por ciento de equivalentes del total de los equivalentes hidroxilo y amina proporcionados por diamina, poliol y mono alcohol están proporcionados por poliol.

14. La composición de liberación controlada de la reivindicación 13, en la que la composición de resina se prepara haciendo reaccionar conjuntamente componentes que comprenden ácido graso polimerizado, neopentilglicol, etilendiamina y mono alcohol de la fórmula R^3-OH en la que R^3 es un hidrocarburo C_{16-22} lineal.